

10/551447

JC09 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2009

DOCKET NO.: 278377US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shin-ichiro IWANAGA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04155

INTERNATIONAL FILING DATE: March 25, 2004

FOR: PHOTSENSITIVE RESIN FILM AND CURED FILM MADE THEREFROM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2003-098392

DAY/MONTH/YEAR
01 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04155. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 25.3.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

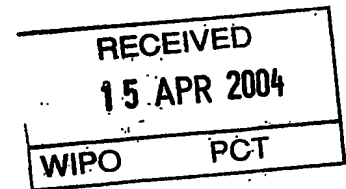
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 8 3 9 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 8 3 9 2]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

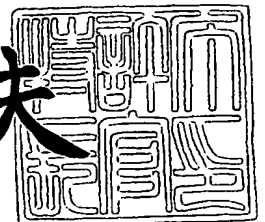


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 2 0 6 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-10279

【提出日】 平成15年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岩永 伸一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 木村 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西川 耕二

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) (a) α -メチルー p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を 1～30 重量%、
- (b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 5～20 重量%、
- (c) アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を 20～40 重量%、
- (d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 30～60 重量%

の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

(C) 乾燥膜厚 70 μ m の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20～40 重量部の量で含み、

乾燥膜厚が 50 μ m 以上であることを特徴とする未硬化状態の感光性樹脂膜。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 100 重量部に対して、

前記少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (B) を 30～80 重量部の量で含むことを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂膜。

【請求項 3】

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) のガラス転移点が 60℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂膜。

【請求項 4】

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) を構成する (d) 多環式脂肪族基を有する

ラジカル重合性化合物から誘導される構成単位が、イソボルニル（メタ）アクリレートおよびトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル（メタ）アクリレートから誘導されることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂膜。

【請求項 5】

前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) が、(e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンおよび (f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドを含んでなり、

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 100 重量部に対して、前記 (e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを 17~30 重量部、前記 (f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドを 3~10 重量部の量で含有することを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の感光性樹脂膜。

【請求項 6】

(A) (a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を 1~30 重量%、

(b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 5~20 重量%、

(c) アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を 20~40 重量%、

(d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 30~60 重量%

の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

(C) 乾燥膜厚 70 μ m の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20~40 重量部の量で含み、乾燥膜厚が 50 μ m 以上である未硬化状態の感光性樹脂膜を光硬化させて形成されたことを特徴とする硬化膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の技術分野】**

本発明は、感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜に関する。より詳細には、本発明は、フォトアプリケーションによるバンプ形成に好適な感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜に関する。

【0002】**【発明の技術的背景】**

フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。

【0003】

近年、携帯電話などの電子機器のダウンサイジング化に伴い、LSIの高集積化、多層化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる突起電極が、LSIチップ上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらにLSIの小型化に対応するためにバンプの高精度化がより一層必要になると考えられる。

【0004】

バンプの形状については、ボールバンプ、マッシュルームバンプ、ストレートバンプなど多様なものがあるが、その高さについては、従来、高さ15 μ m以上、より具体的には高さ20～30 μ m程度のものが主流であった。

本発明者らは、このような高さのバンプを形成するための材料に関して、フォトリソグラフィにおける現像時の基材との密着性と、メッキ液に対する濡れ性および耐メッキ液性を向上したバンプ形成用および配線形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を既に提案している（特許文献1参照）。この感放射線性樹

脂組成物をフォトアプリケーションに用いれば、アルカリ現像液に対する良好な現像性、 $20\mu\text{m}$ 以上の膜厚での十分な解像度、現像時の基材との密着性、メッキ液に対する濡れ性、耐メッキ液性を有するバンプ形成用材料を得ることができ、高さ $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度のバンプを高精度に形成することが可能となる。

【0005】

ところで、このようにバンプによってLSIチップと基板とを接続した場合に、LSIチップと基板との熱線膨張係数の違いにより応力が発生して、両者間の接続が外れてしまうことがある。このような接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上するためには、接続部分であるバンプの金やハンダの量を多くし、応力を緩和することが望ましい。この場合、従来のようにバンプの間隔（以下、ピッチともいう。）が比較的広ければ、金やハンダ部分の面積を大きくとることにより、金やハンダの量を確保することが可能であるが、バンプの高精度化に伴いピッチが狭くなると、金やハンダ部分の面積を大きくとることができないため、バンプの高さを高くして、金やハンダの量を確保する必要が生じる。

【0006】

しかしながら、より高さの高いバンプ（以下、高バンプともいう。）をフォトアプリケーションによってLSIチップ（以下、単にチップともいう。）上に高精度に形成しようとする場合に、通常のバンプ形成に用いられる感放射線性樹脂組成物からなる材料を使用すると下記の問題があった。

すなわち、高バンプを形成するために必要な膜厚を有する塗膜をチップ基材上に形成することが難しく、仮にそのような膜厚の塗膜を形成できたとしても、透過率が低く、放射線照射した際に表層は硬化するものの、基材付近の部分が十分に硬化せず、所望のパターンが高精度に得られないという問題点があった。

【0007】

本発明者らは上記事情に鑑みて鋭意研究した結果、（A）特定のアルカリ可溶性共重合体と、（B）少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、（C）乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365nm の放射線透過率が10%以上であり、かつ 405nm の放射線透過率が60%以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20～40 重量部の量で含み、乾燥膜厚が 50 μ m 以上である未硬化状態の感光性樹脂膜であれば、高バンプを形成するのに好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【特許文献 1】

特開 2000-39709 号公報

【0009】

【発明の目的】

本発明は、フォトアプリケーションによるバンプ形成に好適な感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜を提供することを目的としている。より詳しくは、50 μ m 以上の高さを有するバンプ形成に好適な感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】

本発明に係る未硬化状態の感光性樹脂膜は、

- (A) (a) α -メチルー p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を 1～30 重量%、
- (b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 5～20 重量%、
- (c) アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を 20～40 重量%、
- (d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 30～60 重量%

の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

- (B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、
- (C) 乾燥膜厚 70 μ m の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20～40 重量部の量で含み、

乾燥膜厚が 50 μ m 以上であることを特徴としている。

【0011】

前記感光性樹脂膜は、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 100 重量部に対して、前記の少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (B) を 30～80 重量部の量で含むことが好ましい。

また、前記感光性樹脂膜では、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) のガラス転移点は 60℃ 以上であることが好ましい。

【0012】

さらに、前記感光性樹脂膜では、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) を構成する (d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位が、イソボルニル (メタ) アクリレートおよびトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル (メタ) アクリレートから誘導されるものであることが望ましい。

また、本発明に係る感光性樹脂膜では、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) は、(e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンおよび (f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを含んでなり、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 100 重量部に対して、前記 (e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを 17～30 重量部、前記 (f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを 3～10 重量部の量で含有することが好ましい。

【0013】

本発明に係る硬化膜は、

- (A) (a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を 1～30 重量%、
- (b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 5～20 重量%、
- (c) アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位を 20～40 重量%、

(d) 多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を 30～60 重量%

の量で含有してなるアルカリ可溶性共重合体と、

(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、

(C) 乾燥膜厚 70 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20～40 重量部の量で含み、乾燥膜厚が 50 μm 以上である未硬化状態の感光性樹脂膜を光硬化させて形成されたことを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る未硬化状態の感光性樹脂膜は、(A) 特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C) 乾燥膜厚 70 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の 365 nm の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ 405 nm の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を 20～40 重量部の量で含み、乾燥膜厚が 50 μm 以上であることを特徴としている。

【0015】

まず各成分について説明する。

< (A) アルカリ可溶性共重合体 >

本発明の感光性樹脂膜に用いられるアルカリ可溶性共重合体は、アルカリ可溶性を有する共重合体であり、

(a) α -メチル-p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位、(b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位、(c) アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位、(d) 多環式脂肪族基を有す

るラジカル重合性化合物から誘導される構成単位を含有してなる。

【0016】

前記アルカリ可溶性共重合体は、前記各構成単位 (a) ~ (d) が後述する所定の範囲の量になるように、これらの構成単位を誘導しうる化合物を用いて適当な溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

《(a) α -メチルー p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位》

該構成単位 (a) は、 α -メチルー p-ヒドロキシスチレンから誘導され、主として、前記アルカリ可溶性共重合体の分子量を調節する。

【0017】

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占める α -メチルー p-ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位 (a) は、通常 1 ~ 30 重量%であり、好ましくは 5 ~ 20 重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占める構成単位 (a) が上記の範囲内の量であると、得られる共重合体 (A) の分子量を充分に上げることができ、膜厚 50 μ m 以上の塗膜形成が可能となり、また得られる感光性樹脂膜の解像度も良好になる。

【0018】

《(b) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位》

該構成単位 (b) は、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物（但し、後述の (d) に該当する多環式脂肪族基を有するものは除く。以下、カルボキシル基化合物という。）から誘導され、主として前記アルカリ可溶性共重合体 (A) のアルカリ可溶性を調節する。

【0019】

このようなカルボキシル基化合物としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-サクシノロイルエチル（メタ）アクリレート、2-マレインロイルエチル（メタ）アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート（市販品としては、たとえば、東亜合成（株）製、ア

ロニックスM-5300)、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート(市販品としては、たとえば、同社製、アロニックスM-5400)、アクリル酸ダイマー(市販品としては、たとえば、同社製、アロニックスM-5600)などのカルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。

【0020】

前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める前記カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位(b)は、通常5~20重量%であり、好ましくは10~15重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める構成単位(b)が上記の範囲内の量であると、得られる感光性樹脂膜は、アルカリ現像液に対する溶解性に優れ、現像後に膜残りを生じることなく、十分な解像度を達成することができる。

【0021】

《(c)アクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位》

該構成単位(c)は、アクリル酸脂肪族エステルから誘導され、主としてアルカリ可溶性共重合体(A)の重合性を制御し、分子量および重合率を調整する。なお、本明細書中、アクリル酸脂肪族エステルとは、(d)として後述する多環式脂肪族基を有する化合物以外のものであって、置換または無置換の脂肪族アクリレートを意味する(但し、前記(b)のカルボキシル基化合物に該当するものは除く。))。

【0022】

このようなアクリル酸脂肪族エステルとしては、具体的には、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレートなどの無置換のアルキルアクリレート；ベンジルアクリレートなどのアリールアルキルアクリレート；2-メトキシエチルアクリレート、3

ープトキシブチルアクリレートなどのアルコキシアルキルアクリレート；フェノキシエチルアクリレートなどのアリーロキシアルキルアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート；エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフリフリルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、モルホリノエチルアクリレートなどの他の置換基を有するアルキルアクリレート；などが挙げられる。これらのうちでは、無置換のアルキルアクリレートが好ましい。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0023】

前記アルカリ可溶性共重合体（A）中に占めるアクリル酸脂肪族エステルから誘導される構成単位（c）は、通常20～40重量%であり、好ましくは25～35重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体（A）中に占める構成単位（c）が上記の範囲内の量であると、アルカリ可溶性共重合体（A）の分子量および重合反応率を適度にコントロールすることができ、得られる感光性樹脂膜の物理的強度を調節することができる。

【0024】

《（d）多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位》

該構成単位（d）は、多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導され、主として前記アルカリ可溶性共重合体（A）のガラス転位点を調節する。

このような多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物としては、具体的には、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル（メタ）アクリレートなどを用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

これらの中では、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0²

6] デカニル (メタ) アクリレートが好ましく、さらにイソボルニル (メタ) アクリレートおよびトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル (メタ) アクリレートを組み合わせて用いることがより好ましい。このようにイソボルニル (メタ) アクリレートとトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル (メタ) アクリレートとを組み合わせることで、得られる感光性樹脂膜の疎水性をより向上させ、耐メッキ液性を付与することができる。

【0026】

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占める多環式脂肪族基を有するラジカル重合性化合物から誘導される構成単位 (d) は、通常 30～60 重量%であり、好ましくは 35～55 重量%である。前記アルカリ可溶性共重合体 (A) 中に占める構成単位 (d) が上記の範囲内の量であると、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) のガラス転移点を 60℃以上に調節することができる。このようにアルカリ可溶性共重合体 (A) のガラス転移点が 60℃以上、好ましくは 60～100℃であると、パターン形成後の硬化膜を介してチップ上に加温下でメッキをする際の耐メッキ液性が向上するほか、未硬化状態の感光性樹脂膜のタック性を低減できるという利点がある。

【0027】

《重合溶媒、重合触媒など》

前記アルカリ可溶性共重合体 (A) を製造する際に用いられる重合溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセ

テート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0028】

これらのうちでは、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用できる。具体的には、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス- (4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス- (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。なお、前記有機過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合には、還元剤を組み合わせることでレドックス型の開始剤としてもよい。

【0029】

上記ラジカル共重合で得られるアルカリ可溶性共重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常 1, 000~100, 000 であり、好ましくは 2, 000~50, 000、より好ましくは 3, 000~20, 000 の範囲である。

また上述したように、得られる硬化膜の耐メッキ液性の向上、未硬化状態の感光性樹脂膜のタック性抑制の点から、前記アルカリ可溶性共重合体 (A) のガラス転移点は、60℃以上、好ましくは60～100℃である。

【0030】

＜(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物＞

本発明に用いられる (B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (以下、エチレン性不飽和化合物 (B) という。) は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物であり、一般にはエチレン性不飽和基として (メタ) アクリロイル基を持つ (メタ) アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。

【0031】

前記 (メタ) アクリレート化合物は、単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。

このようなエチレン性不飽和化合物 (B) としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシルアミル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレー

ト、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカジエニル（メタ）アクリレート、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デセニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、tert-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、エチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリルなどの単官能化合物が挙げられる。

【0032】

また、多官能性化合物としては、たとえば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジ

ルエーテルに (メタ) アクリル酸を付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノール A ジ (メタ) アクリロイルオキシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0033】

また、前記エチレン性不飽和化合物 (B) として、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックス M-210、同 M-309、同 M-310、同 M-400、同 M-7100、同 M-8030、同 M-8060、同 M-8100、同 M-9050、同 M-240、同 M-245、同 M-6100、同 M-6200、同 M-6250、同 M-6300、同 M-6400、同 M-6500 (以上、東亜合成 (株) 製)、KAYARAD R-551、同 R-712、同 TMP TA、同 HDDA、同 TPGDA、同 PEG400DA、同 MANDA、同 HX-220、同 HX-620、同 R-604、同 DPCA-20、DPCA-30、同 DPCA-60、同 DPCA-120 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート #295、同 300、同 260、同 312、同 335HP、同 360、同 GPT、同 3PA、同 400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) などを挙げるができる。

【0034】

前記エチレン性不飽和化合物 (B) は、単独でまたは 2 種以上を併用してもよく、アルカリ可溶性を有する共重合体 (A) 100 重量部に対して、通常 30 ~ 80 重量部、好ましくは 40 ~ 65 重量部である。前記エチレン性不飽和化合物 (B) の量が上記の範囲内であると、得られる感光性樹脂膜の露光時の感度が良好で、かつ、前記共重合体 (A) との相溶性に優れ、塗液の保存安定性が向上する。さらに露光時の硬化性が良好であるため、50 μ m 以上の厚膜を形成するのに好適である。

【0035】

< (C) 放射線ラジカル重合開始剤 >

本発明に用いられる放射線ラジカル重合開始剤 (C) は、乾燥膜厚 $70\ \mu\text{m}$ の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の $365\ \text{nm}$ の放射線透過率が 10% 以上、好ましくは $12\sim 30\%$ であり、かつ $405\ \text{nm}$ の放射線透過率が 60% 以上、好ましくは $65\sim 80\%$ となるような放射線ラジカル重合開始剤である。

【0036】

ここで、放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味するが、通常、感光性樹脂の硬化光源としては水銀ランプが使用され、感光性樹脂の硬化に際しては、波長 $365\ \text{nm}$ の i 線および波長 $405\ \text{nm}$ の h 線を利用することが一般的である。

このうち、i 線は、高エネルギーであり、硬化性は高く、酸素による硬化阻害を受けにくい、短波長であるために吸収されやすく、厚膜の感光性樹脂の硬化に用いた場合には、感光性樹脂膜の底部まで十分なエネルギーが到達できず所望のパターン形状を得られない場合がある。具体的には、パターニング後の感光性樹脂膜断面の形状が矩形でなく、感光性樹脂膜の表層部よりも底部が抉れた台形となり、所望のパターン形状を得られないことがある。

【0037】

一方、h 線は、エネルギーが i 線よりも低く硬化に時間がかかり、感光性樹脂膜表面が酸素により硬化阻害され、パターニング後の残膜率が著しく低下する場合があるが、波長が i 線より長いため、光透過率が高く、厚膜の感光性樹脂膜に用いた場合にも感光性樹脂膜の底部までエネルギーが到達しやすく、パターニング後の感光性樹脂膜断面の形状が矩形となり、所望のパターン形状が得られやすいという特徴がある。

【0038】

本発明では、このような i 線と h 線の特性を考慮し、前記のように乾燥膜厚 $70\ \mu\text{m}$ の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の $365\ \text{nm}$ および $405\ \text{nm}$ の放射線透過率がそれぞれ特定の値以上となるような放射線ラジカル重合開始剤 (C) を後述する特定の量で用いることにより、 $50\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する

感光性樹脂膜をチップ基材上に形成した場合に、i 線および h 線を照射することにより、該感光性樹脂膜の表層部のみならず、底部をも十分に硬化させ、所望のパターンを高精度に得ることができる。

【0039】

すなわち、双方の波長の透過率を向上させることにより、感光性樹脂膜の表面から内部へ透過する光の減衰を抑え、感光性樹脂膜全体にわたって均一に硬化させることにより、パターンニング部分の断面においてその底辺と側壁とが略直角である硬化膜を得ることができる。これによって、ストレート形状の高バンプを高精度で形成することが可能になる。

【0040】

このような透過率の測定は、具体的には、たとえば、下記のような方法で実施することができる。

まず、前記 (A) アルカリ可溶性共重合体、(B) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C) 放射線ラジカル重合開始剤とを所定の量で含有する組成物の乳酸エチル溶液 (65 重量%) を調製し、スピncコート法で、厚さ 1mm の石英基板上に塗膜を形成し、その後、ホットプレートにて 120℃ 5 分間ベークして、溶媒を飛ばし、塗布膜を形成する。なお、この場合予めベーク後における塗布膜の膜厚が 70 μm となるように、スピncコート時の回転数をコントロールする。

【0041】

このようにして、石英基板上に形成した塗膜を、分光光度計 (たとえば、HITACHI Spectrophotometer U-2010) を用いて、塗膜を有しない石英基板をリファレンスとして波長 300 nm ~ 500 nm における透過率を測定する。

さらに、測定した透過率を式 $\epsilon = \log(I_0/I)/L$ に当てはめ、吸光係数 ϵ を求めることもできる (ここで、 ϵ は吸光係数 (m^{-1})、 I は塗膜を透過した直後の光の強さ (cd)、 I_0 は塗膜を透過する前の光の強さ (cd)、 L は塗膜の乾燥膜厚 (m) を示す)。

【0042】

それによれば、本発明で用いられる放射線ラジカル重合開始剤は、乾燥膜厚 7

0 μm の未硬化状態の塗膜を形成したときに365 nmの放射線についての吸光係数が通常15000 m^{-1} 以下、かつ405 nmの放射線についての吸光係数が通常4000 m^{-1} 以下となるようなものであることが望ましい。

このような放射線ラジカル重合開始剤 (C) としては、具体的には、たとえば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシド類; 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル) オキシムなどが挙げられる。また、市販品としては、ルシリンTPO (BASF (株) 製)、イルガキュア651 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) などを挙げるができる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0043】

これらのうちでは、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンと2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドとの併用が好ましい。

前記放射線ラジカル重合開始剤は、アルカリ可溶性共重合体 (A) 100重量部に対して、通常20~40重量部、好ましくは20~30重量部、より好ましくは22~27重量部の量で用いられる。

【0044】

このように前記放射線ラジカル重合開始剤を上記範囲の量で使用することにより、i線およびh線双方の波長における透過率を向上させ、感光性樹脂膜の表層のみならず、底部をも十分に硬化させることができる。さらに、感光性樹脂膜の酸素によるラジカルの失活の影響 (感度の低下) を抑制するため、所望のパターンを高精度に得ることができる。また、塗布液での相溶性および保存安定性をも向上させることができる。

【0045】

また、(e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンおよ

び(f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドとを併用する場合には、前記アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部に対して、前記(e) 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを通常17~30重量部、好ましくは17~22重量部の量で、前記(f) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドを通常3~10重量部、好ましくは3~8重量部の量で用いることが望ましい。

【0046】

<その他の成分>

本発明では、上述のアルカリ可溶性共重合体(A)、エチレン性不飽和化合物(B)、および放射線ラジカル重合開始剤(C)の他に、必要に応じて、溶剤、各種添加剤などの成分を使用することができる。

有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体(A)および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。このような有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

【0047】

これら中では、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成の容易性の点から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどの

エステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

【0048】

また、本発明の感光性樹脂膜には、熱重合禁止剤を含有させることができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4,4',4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4,4',4''-エチリデントリスフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは5重量部以下である。

【0049】

また、本発明の感光性樹脂膜には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を含有させることもできる。界面活性剤としては、たとえば、BM-1000、BM-1100（以上、BMケミー社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（以上、旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（以上、東レダウコーニングシリコン（株）製）などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0050】

本発明の感光性樹脂膜に、チップ基材との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部に対して20重量部以下が好ましい。

【0051】

また、本発明の感光性樹脂膜を形成する際に、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうため、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、*iso*-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾ

フェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物を塗布液に添加することもできる。

【0052】

さらに、本発明の感光性樹脂膜には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを含有させることもできる。

充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。

着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。

【0053】

また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これら添加剤の使用量は、本発明の目的を損なわない範囲内であればよく、好ましくは、前記(A)(B)(C)成分の合計量を100重量%としたときに50重量%以下である。

<感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜>

上述したような各成分を用いて、本発明に係る感光性樹脂膜を形成するが、そのためにはまず上述した各成分を混合し、感放射線性樹脂組成物を調製する。

【0054】

該樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記(A)、(B)、(C)の各成分と、必要に応じてその他の成分とを通常の方法で混合、攪拌すればよく、充填材および顔料を添加する場合には、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を分散、混合させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルタ

ーなどを用いて各成分または得られる樹脂組成物をろ過してもよい。

【0055】

このようにして得られた樹脂組成物を用いて、本発明に係る感光性樹脂膜を形成するが、該樹脂組成物をチップ基材上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の感光性樹脂膜をチップ基材上に形成してもよく、あるいは予め、可とう性のベースフィルム上に該樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成し、使用する際にこれをチップ基材に貼り付けてもよい。

【0056】

なお、この場合、ベースフィルム上に形成された感光性樹脂膜は、未使用時にはこの上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

前記ベースフィルムとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～125 μm の範囲が好ましい。

【0057】

感光性樹脂膜の形成には、アプリーケーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、ダイコーター、スピンコーター、スクリーン印刷などが使用される。得られた感光性樹脂膜の膜厚は、溶媒除去後の乾燥膜厚で通常50 μm 以上、好ましくは50～150 μm 、より好ましくは50～100 μm である。このように得られる感光性樹脂膜の乾燥膜厚が50 μm 以上であると、フォトアプリケーションにより高バンプを形成するのに好適である。

【0058】

なお、上記感光性樹脂膜形成の際の乾燥条件は、樹脂組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常は60～160℃、好ましくは80～150℃で、5～20分間程度である。乾燥時間が短かすぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。

【0059】

なお、本発明に係る感光性樹脂膜を用いてチップ基材をメッキ処理して高バン

ブを形成する場合は、該チップ基材表面に金属がコーティングされている必要がある。基材表面を金属でコーティングする方法としては特に限定されず、金属を蒸着する方法、スパッタリングする方法などが挙げられる。

このようにして、チップ基材上に設けた感光性樹脂膜に、所定のパターンを有するフォトマスクを介し、波長 300～500 nm の紫外線または可視光線を照射して、バンプパターン以外の露光部を光硬化させ、アルカリ現像により非露光部を除去することにより、本発明に係る硬化膜を得ることができる。

【0060】

光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。光照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、たとえば高圧水銀灯を使用する場合には、 $100 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ である。

現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。

【0061】

現像液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。

【0062】

また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

現像時間は、樹脂組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常 30～360 秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。現像

後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアガンなどを用いて風乾させたり、ホットプレート、オーブンなど加熱下で乾燥させる。

【0063】

本発明の感光性樹脂膜は、前記の光照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の光照射（以下、後露光という。）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光としては、前記放射線照射方法と同様の方法で行なうことができ、光照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～2000 mJ/cm²が好ましい。また、加熱する際は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、たとえば、60～100℃で所定の時間、たとえば、ホットプレート上であれば5～30分間、オーブン中では5～60分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターンの硬化膜を得ることができる。

【0064】

上記パターンニングした硬化膜を有するチップ基材を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッキ厚となるように電流値および通電時間を設定してメッキを行い、50～80℃にて攪拌中の剥離液に該基材を5～30分間浸漬して前記硬化膜を剥離することにより、断面形状の底辺と側壁とが略直角のストレート形状の高バンプを形成することができる。

【0065】

ここで使用される剥離液としては、たとえば、第4級アンモニウム塩の水溶液や第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水との混合溶液を挙げることができる。

【0066】

【発明の効果】

本発明の感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜によれば、従来、形成することが困難であった、高さ50 μm以上の高バンプをチップ基材上に高精度かつ容易に形成することができる。これにより、素子の接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上することができる。

【0067】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】

【合成例1】

＜アルカリ可溶性共重合体A1の合成＞

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶剤として乳酸エチル100gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン15g、メタクリル酸10g、n-ブチルアクリレート30g、イソボルニルアクリレート20g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルメタクリレート25gを仕込んだ後、緩やかに攪拌を始めた。ついで、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で6時間重合を行った。

【0069】

その後、反応生成物を多量のメタノール中に滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール中に滴下して再度凝固させた。この再溶解および凝固作業を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体A1を得た。

【0070】

【合成例2～17】

＜アルカリ可溶性共重合体A2～A11およびCA1～CA6の合成＞

下記表1の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例1の共重合体A1の合成と同様にして、共重合体A2～A11およびCA1～CA6を合成した。

【0071】

【表 1】

共重合体	ガラス転移点 (°C)	a成分(g)		b成分(g)		c成分(g)		d成分(g)			その他(g)
		a1	a2	b1	b2	c1	c2	d1	d2	d3	e1
A1	61.5	15		10			30	20		25	
A2	81	15		10		30		20		25	
A3	70	15		10			30		20	25	
A4	60.1	15		15			30	25		15	
A5	64.2	20		10			25	40		5	
A6	75.1	5		15			25	20		35	
A7	60.8	15		10			25	45		5	
A8	71.5	5		10			30			55	
A9	94.6	20		10		30				40	
A10	87.4	5		15			25			55	
A11	77.4	20		15		5	20		40		
CA1	28	35		15			50				
CA2	27.4	40		10			50				
CA3	125.2	20		20			15			45	
CA4	26.4	30		10			50			10	
CA5	85.1		20	20			20			40	
CA6	121.4	10		10	15					45	20

【0072】

a1: α -メチル-p-ヒドロキシスチレンa2: α -メチル-m-ヒドロキシスチレン

b1: メタクリル酸

b 2 : 2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート

c 1 : エチルアクリレート

c 2 : n-ブチルアクリレート

d 1 : イソボルニルアクリレート

d 2 : トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルアクリレート

d 3 : トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルメタクリレート

e 1 : n-ブチルメタクリレート

【0073】

【実施例1】

<樹脂組成物の調製>

上記合成例1で得られた共重合体A1を100g、放射線ラジカル重合開始剤として2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンを18g、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド6g、エチレン性不飽和化合物としてアロニックスM8060を50g、界面活性剤としてNBX-15(ネオス社製)0.3g、溶剤として乳酸エチル90gを加え、攪拌し均一な溶液とした。

【0074】

この組成物溶液を、孔径10 μ mのカプセルフィルターでろ過して感放射線性液状樹脂組成物を得た。

<感光性樹脂膜の作成>

シリコンウェハー上に、スパッタリングによりTiW1000Å、ついでCu1000Åの薄膜を形成した基板上に、上記感放射線性液状樹脂組成物をスピナーで塗布した後、120℃で5分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚70 μ mの感光性樹脂膜を形成した。

【0075】

<感光性樹脂膜および硬化膜の特性評価>

(1) 透過率評価

厚さ1mmの石英基板上に上記方法にて膜厚70 μ mの感光性樹脂膜を形成した後、HITACHI Spectrophotometer U-2010を用

い、塗布時に使用した石英基板をリファレンスとして、365 nmと405 nmの透過率の測定を行った。

【0076】

(2) 解像度評価

上記の感光性樹脂膜に、解像度測定用のパターンマスクを介して超高圧水銀灯(オスラム社製HBO-1000W/D)を用いて1000 mJ/cm²の紫外線で露光した。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液で現像した後、流水洗浄し、スピン乾燥して試験体であるパターン状硬化膜を得た。

【0077】

これを走査型電子顕微鏡で観察し、解像度を測定した。ここで、解像度とは75 μm×75 μmの正方形パターンの解像で判断され、レジストの残さ無く解像され、かつ側壁の角度が85~95°の場合を「○」で、この範囲よりはずれている場合を「×」で示した。

(3) 密着性評価

基板との密着性は、現像後のレジスト硬化膜の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、開口部周辺やウェハ端部でレジストの浮きが観察されない場合を「○」で、レジストの浮きやレジストの剥がれが観察される場合を「×」で示した。

【0078】

(4) 残膜率評価

残膜率は、現像後の膜厚を測定し求めた。ここで、残膜率とは現像後の膜厚をプレベーク後の膜厚で除して、100を掛けた値である。残膜率の値が、90%以上を「○」で、90%未満を「×」で示した。

(5) めっき耐性および剥離性の評価

上記で得られたパターン状硬化膜を有する基板を試験体として、電解銅めっきを行い、その後、剥離液としてTHB-S2(JSR社製)を用い、40℃で20分攪拌しながら浸漬を行い、被試験体を得た。電解めっきは、めっき液として日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社製マイクロファブCU200を用い、25℃、3 A/dm²、40分間電解めっきを行い、高さ60 μmのバンプを形成した。

【0079】

めっき耐性の評価は、剥離後のめっき形状がレジストパターンを転写していること、つまりバンプ幅がレジストパターンに対し103%以内であること、めっきがレジスト開口部より浸み出して析出していないことが基準であり、この条件を満たしている場合を「○」で、満たしていない場合を「×」で示した。

さらに、剥離性の評価は上記方法で硬化膜を剥離した被試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、残さが観察されない場合を「○」で、残さが観察された場合を「×」で示した。

【0080】

これらの評価結果を表3にまとめて示す。

【0081】

【実施例2～16】

表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感光性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。

結果を表3に示す。

【0082】

【比較例1～12】

表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感光性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。

結果を表3に示す。

【0083】

【表 2】

	共重合体 (g)		エチレン性不飽和化合物 (g)					ラジカル重合開始剤 (g)				
			B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
実施例1	A1	100	50					6	18			
実施例2	A2	100	50					6	18			
実施例3	A3	100	50					6	18			
実施例4	A4	100	50					6	18			
実施例5	A5	100	50					6	18			
実施例6	A6	100	50					6	18			
実施例7	A7	100	50					6	18			
実施例8	A8	100	50					6	18			
実施例9	A9	100	50					6	18			
実施例10	A10	100	50					6	18			
実施例11	A11	100	50					6	18			
実施例12	A2	100	30					6	18			
実施例13	A2	100	70					6	18			
実施例14	A2	100		30			20	6	18			
実施例15	A2	100			30		20	6	18			
実施例16	A2	100			20	10	20	6	18			
比較例1	CA1	100	50					6	18			
比較例2	CA2	100	50					6	18			
比較例3	CA3	100	50					6	18			
比較例4	CA4	100	50					6	18			
比較例5	CA5	100	50					6	18			
比較例6	CA6	100	50					6	18			
比較例7	A2	100	20					6	18			
比較例8	A2	100	90					6	18			
比較例9	A2	100	50							3.34	3.34	2.01
比較例10	A2	100	50					44	24			
比較例11	A2	100		30			20			3.34	3.34	2.01
比較例12	A2	100		30			20	44	24			

【0084】

B1: 東亜合成 (株) アロニックス M8060

B2: ペンタエリスリトールトリアクリレート

B3: トリメリトールプロパントリアクリレート

B4: ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

B5: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

C1: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド

C2: 2, 2-ジメトキシー-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

C3: (1, 2'-ビスイミダゾール)-1, 2'-ジシクロフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル

C4: 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

C5: メルカプトベンゾチアゾール

【0085】

【表 3】

	透過率(%)		解像度 (パターン形状)	密着性	残膜率	めっき液耐性	剥離性
	365nm	405nm					
実施例1	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例2	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例3	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例4	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例5	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例6	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例7	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例8	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例9	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例10	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例11	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例12	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例13	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例14	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例15	16.6	70	○	○	○	○	○
実施例16	16.6	70	○	○	○	○	○
比較例1	16.6	70	○	○	×	×	○
比較例2	16.6	70	×	○	×	×	-
比較例3	16.6	70	×	×	×	×	-
比較例4	16.6	70	×	○	×	×	-
比較例5	16.6	70	×	×	×	×	-
比較例6	16.6	70	×	×	×	×	-
比較例7	16.6	70	×	○	×	×	○
比較例8	16.6	70	○	○	○	○	×
比較例9	<1	<1	×	×	○	○	○
比較例10	<1	20.1	×	×	○	○	×
比較例11	<1	<1	×	×	○	○	×
比較例12	<1	20.1	×	×	○	○	×

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明の未硬化状態の感光性樹脂膜は、(A) 特定のアルカリ可溶性共重合体と、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C) 乾燥膜厚 $70\ \mu\text{m}$ の未硬化状態の塗膜を形成したときに該塗膜の $365\ \text{nm}$ の放射線透過率が 10% 以上であり、かつ $405\ \text{nm}$ の放射線透過率が 60% 以上となるような放射線ラジカル重合開始剤とを含有してなり、

前記 (A) 成分 100 重量部に対して、前記放射線ラジカル重合開始剤 (C) を $20\sim 40$ 重量部の量で含み、乾燥膜厚が $50\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴としている。

【効果】 本発明の感光性樹脂膜およびこれからなる硬化膜によれば、従来、形成することが困難であった、高さ $50\ \mu\text{m}$ 以上の高バンプをチップ基材上に高精度かつ容易に形成することができ、これにより、素子の接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上することができる。

【選択図】 なし

特願 2003-098392

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 J S R 株式会社